



# 電荷交換反応による分子イオンの解離過程の分子軌道論的考察

著者	生田 茂
号	475
発行年	1976
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/23949">http://hdl.handle.net/10097/23949</a>

氏 名・(本籍)	いく 生	た 田	しげる 茂
学 位 の 種 類	理 博 学	博 士	
学 位 記 番 号	理博第	4 7 5	号
学位授与年月日	昭和 51 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻		
学 位 論 文 題 目	電荷交換反応による分子イオンの解離過程の 分子軌道論的考察		
論 文 審 査 委 員	(主 査)		
	教 授	塩 川 孝 信	教 授 鈴木 信 男
			教 授 中 島 威 二
			助 教 授 吉 原 賢 二

## 論 文 目 次

第一章	緒 言
第二章	実 験
第三章	電子状態の計算方法
第四章	比較的小さい分子イオンの解離過程
	— 電子的に励起状態にある分子イオンの直接断片化 —
第五章	比較的大きい分子イオンの解離過程
第六章	分子イオンの解離過程の定量的な議論へのアプローチ
第七章	分子イオンの解離過程の考察の応用
	— アルキルラジカルの質量スペクトル —
第八章	総 括

## 論文内容要旨

### 第一章 緒言

電子衝撃、光イオン化、電荷交換反応等によって生成する分子イオンの解離過程の考察を行い、その考察から更に、ラジカルの質量スペクトル等を求めることを本論文の目的とする。

電子衝撃による質量スペクトルは有機化合物の同定、定量の手段として盛んに用いられている。又、放射線と原子・分子との相互作用のほとんどが低速電子による励起・イオン化過程であり、分子のイオン化とそれにひき続く断片化の研究はきわめて大切なものである。最近の光電子スペクトルや電子衝撃発光スペクトルの研究の成功は、これらの研究の飛躍的發展を促がしていると考えられる。

多原子分子イオン解離過程に関して、最初の理論的研究をしたのは Rosenstock らであり、擬平衡理論として有名である。この理論において、電子と分子との相互作用によって生ずる電子的に励起状態にある分子イオンはきわめて速く無輻射遷移を起こし、電子的に基底状態の分子イオンとなり、そこから絶対反応速度理論によって解きうる単分子分解を起こすと考えられている。

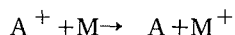
しかしながら、分子が小さい場合には電子準位が粗いために無輻射遷移が起こらぬ前に分解してしまう可能性があること、又、分子が大きすぎる場合にはエネルギー分配が完全に起こらぬ前に分解してしまうと考えられるために、擬平衡理論が成り立たなくなると考えられる。

著者は、擬平衡理論の成り立たない系をも解釈しうる次のような三つの過程からなる新しい解釈を提案する。

- (i) 分子イオンの解離モードは放出される電子の性格によって決定され、結合解離によって生ずる断片のうち、イオン化ポテンシャルの低い方がよりイオンと成り易い。
- (ii) 上述した(i)の過程は電子再配列の過程と競争的であること。
- (iii) 分子イオンの内部エネルギーが高くなるにつれて、二次、三次の断片化が起こる。

### 第二章 実験

第一章で述べた著者の解釈を確かめるために必要な実験手段について説明する。ある特定の被占軌道電子のイオン化とイオン化によって生成するイオンとの関連を調べるには、次のような電荷交換反応が最適である。



ある被占軌道エネルギーに合致する再結合エネルギーをもつ入射一次イオン $A^+$ を選ぶことにより、任意の被占軌道電子を放出させることができ、それからの生成イオンを観測することができる。

TOHOKU CSを直交二段型質量分析計として用いて電荷交換反応を行わせ、分解曲線を作成し、光電子スペクトルとの比較や理論計算との対応に用いた。

### 第三章 電子状態の計算方法

第一章で述べた著者の解釈を確認するために必要な分子の電子状態の計算方法について説明する。放出する被占軌道電子の結合性と生成イオンとの関連を調べるためには、分子の各被占軌道電子の結合性の正しい見積りが不可欠である。

これらの計算は本論文の一置換アルカン ( $RX$ ) において  $X=NH_2$ ,  $OH$ ,  $SH$ ,  $Cl$ ,  $Br$  についてはEHMO法とCNDO/2法,  $X=I$  については, EHMO法によった。

### 第四章 比較的小さい分子イオンの解離過程 — 電子的に励起状態にある分子イオンの直接断片化

比較的小さい  $CH_3X$  ( $X=NH_2$ ,  $OH$ ,  $SH$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $I$ ) の分子イオンの解離過程について、第一章で述べた著者の解釈の適用性について検討した。その一例として、ヨウ化メチルの分子イオンの解離過程について考察する。図1に著者が求めたヨウ化メチルの分解曲線と Turner らによる光電子スペクトルとの比較を示す。ヨウ化メチルの各被占軌道電子の結合の性格はEHMO法によれば次のように求まる。最高被占軌道はヨード原子の非結合性電子, 第二被占軌道はC-I結合性電子, 第三被占軌道はC-H結合性電子からできている。(最高被占軌道と第三被占軌道は接近した二つの軌道から成る) 著者の解釈の第一の過程によれば, 最高被占軌道電子がイオン化されたなら, 非結合性電子のために結合解離は起こらず, 安定な分子イオンとして観測され, 第二被占軌道電子がイオン化されたなら, C-I結合性電子のイオン化のため, 光電子スペクトルの第二バンドの立ち上がり付近から, C-I結合の解裂した  $CH_3^+$ , 又は  $I^+$  イオンが生成し, 第三被占軌道電子のイオン化によってはC-H結合性電子のイオン化のため光電子スペクトルの第三バンドの立ち上がりからC-H結合の解裂した  $CH_2I^+$  イオンが生成すると期待される。図から, これらの解釈が正しいことが理解できる。

比較的小さい  $CH_3X$  の分子イオンの解離過程は著者の解釈の第一の過程によってほとんど解釈可能であることが解った。これらの分子イオンにおいて,  $X=NH_2$ ,  $OH$ ,  $SH$  の場合C-X結合切断がほとんど起こらないのに対し,  $X=Cl$ ,  $Br$ ,  $I$  の場合圧倒的に起こる。この違いや解裂の定量的な起こりやすさについて, 分子自身の被占軌道電子の結合の性格や bond population の値と直接関係することが明らかとなった。

## 第五章 比較的大きい分子イオンの解離過程

比較的大きい分子として  $C_2H_5X$ ,  $C_3H_7X$ ,  $C_4H_9X$  の分子イオンの解離過程において著者の解釈の適用性と解離過程に及ぼす置換基  $X$  の効果について考察した。

これらの分子イオンは、 $X$  の違いによってきわめて特徴的な解離過程を起こす。アルキルアミンにおいては  $C-N$  結合の隣りの  $C-C$  結合が、アルキルアルコールにおいては  $C-O$  結合の隣りの  $C-C$  結合が圧倒的に解裂する。臭化アルキル、ヨウ化アルキルにおいては、 $C-Br$ ,  $C-I$  結合が圧倒的に解裂する。アルキルチオール、塩化アルキルにおいては、これらの中間的な性質を示し、 $C-C$ ,  $C-X$  ( $X=SH$  or  $Cl$ ) 結合共に解裂を起こす。これらの解離モードは、それぞれの分子の被占軌道電子の結合の性格ときわめて関係あり、アルキル鎖が長くなるにつれ、 $X$  の相違によってそれぞれある定まった励起状態のイオンまで容易に無輻射遷移をおこすためと考えられる。また、結合切断が起こる場合に両断片のうち、イオン化ポテンシャルの低い方が正荷電イオンになり易いことが一層明らかとなった。

## 第六章 分子イオンの解離過程の定量的な議論へのアプローチ

著者の解釈をより定量的な議論にするために必要な事項について考察した。

著者の解釈を定量化するためには、基底状態の分子イオンに加えて、電子的に励起状態にある分子イオンの挙動の解明が不可欠であることが明らかとなった。即ち、すべての励起状態のイオンのあらゆる振動モードへのポテンシャル曲面とポテンシャル間の相互作用の起こりやすさの解明が大切である。

著者はこれらの定量的な議論の一段階として、 $C_2H_5NH_2$  からの  $C_2H_5^+$ ,  $CH_2NH_2^+$  イオンの出現電圧、 $CH_3I$  からの  $CH_3^+$ ,  $I^+$ ,  $CH_2I$  ラジカル,  $CH_3^+$ ,  $I^+$ ,  $CH_2I^+$  イオンの出現電圧、 $C_2H_5I$  からの  $C_2H_5^+$ ,  $CH_2I^+$  イオンの出現電圧等を計算した。 $CH_3I$  からの  $CH_3^+$ ,  $I^+$ ,  $CH_2I^+$  イオンの出現電圧は、それぞれ 12.81 eV, 12.00 eV, 15.22 eV と計算した。

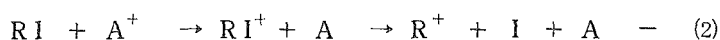
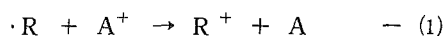
## 第七章 分子イオンの解離過程の考察の応用

### — アルキルラジカルの質量スペクトル —

以上まで述べた分子イオンの解離過程の考察の応用として、アルキルラジカルの分解曲線や電子衝撃による質量スペクトルを求める新しい方法について説明する。

アルキルラジカルの分解曲線は、ラジカルと正荷電イオンとの電荷交換反応によって求めるのが最適と考えられるが、ラジカルを安定に大量に作りだすことは困難である。

従って、著者は次のように考えた。



ヨウ化アルキルと正荷電イオンとの電荷交換反応によって生成する  $RI^+$  イオンはきわめて特徴的な  $C-I$  結合の解離を起こす。この解離によって生じた  $R^+$  イオンは(1)式で生成する  $R^+$  イオンと同じ分解スキームを示すと考えられる。

従って、アルキルラジカルの分解曲線を求める時には、対応するヨウ化アルキルの分解を求め、整理することによって得られること、又、アルキルラジカルの質量スペクトルは、これらの分解曲線に適切な内部エネルギー分布をかけて積分することによって求めることができることが明らかとなった。このアルキルラジカルの分解曲線は、分子にトリチウムを含む分子の  $T \rightarrow He^+$ ,  $\beta^-$  壊変に伴って生成するイオンの定量的な解釈を行う上でも大切であることが明らかとなった。

## 第八章 総 括

上述した考察を簡潔にまとめた。

分子イオンの解離過程を解釈する三つの過程の提案と、電子的に励起状態にある分子イオンからの直接断片化の存在を指摘した。

また、これらの考察の応用として、アルキルラジカルのイオンの解離過程について考察した。これらの考察の発展としてトリチウムでラベルされた分子の断片イオン化過程の考察の展望についても触れた。

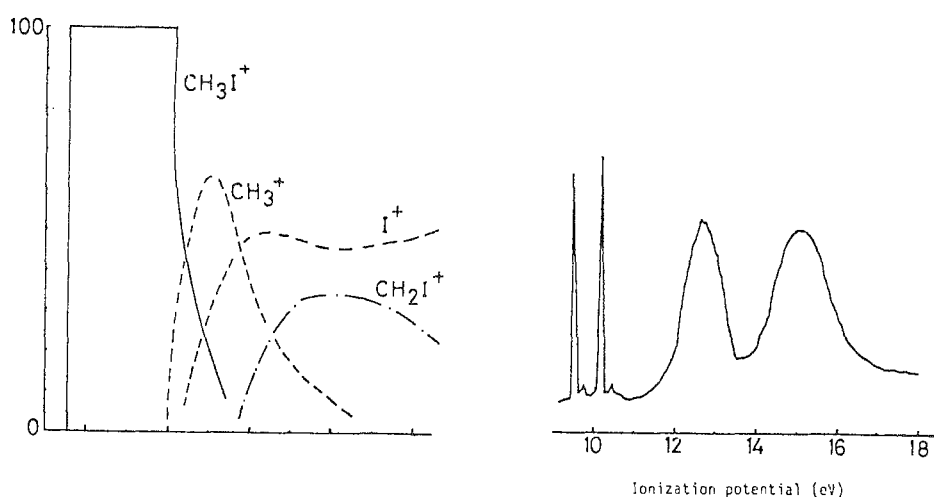


図1. ヨウ化メチルの分解曲線と光電子スペクトルの比較。

## 論文審査の結果の要旨

従来の考え方に代る新しい解釈を提案する本論文は、直交二段型質量分析計 (TOHOKU CS) を用いて、比較的小さい分子イオン  $\text{CH}_3 \text{X}^+$  ( $\text{X}=\text{NH}_2, \text{OH}, \text{SH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) から比較的大きい分子イオン  $\text{C}_2\text{H}_5 \text{X}$  および  $\text{C}_4\text{H}_9 \text{X}$  についてそれぞれ分解曲線を求め、その結果次のような考察を導いた。

- (1) 分子イオンの結合解離はイオン化に関係した被占軌道において最も電子密度の大きい結合で起こること。
  - (2) この第一の過程は電子再配列の過程と競争的に起こる。
  - (3) 内部の励起エネルギーの高い分子は一次断片化にひき続き、二次、三次の断片化をひき起こす。
- これらの考えにもとづき EHMO 法および CNDO/2 法で、計算結果と対比してほぼ満足すべき結果を得てその妥当性を証明した。

更にこれらの結果を応用して従来求めるのに多くの困難のあった、ラジカルの分解曲線と電子衝撃スペクトルを求めた。 $\text{CH}_3 \cdot$  および  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$  について CNDO/2 法による計算結果とよい一致を見出した。

又トリチウム標識分子のトリチウムの  $\beta$  壊変に伴う断片化について実験と同様の処理によって、理論的にも予想し得る結果を明らかにしている。

以上本論文は極めて興味深い内容のものであり、この分野の研究に貢献するところは大である、よって本論文は理学博士の論文として合格と認めた。